#### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 62016193 A

(43) Date of publication of application: 24.01.87

(51) Int. CI

B41M 5/26 G11B 7/24

(21) Application number: 60155787

(22) Date of filing: 15.07.85

(71) Applicant:

MATSUSHITA ELECTRIC IND CO

LTD

(72) Inventor:

KIMURA KUNIO TAKAO MASATOSHI AKAHIRA NOBUO TAKENAGA MUTSUO

# (54) OPTICAL INFORMATION-RECORDING MEMBER

### (57) Abstract:

PURPOSE: To provide an optical information-recording member capable of recording and reproducing information at high speed and in high density, by providing a thin optical recording film comprising tellurium, oxygen and an element selected from nickel, platinum, cobalt and chromium, with the content of the selected element and the oxgen content being in specified ranges.

CONSTITUTION: The optical information-recording member comprises the thin optical recording film

comprising tellurium, oxygen and an element selected from nickel, platinum, cobalt and chromium, with the content of the selected element being 3W38atom% and the oxygen content being 20W60atom%. A thin film having a basic composition obtained by adding an element selected from Ni, Pt, Co and Cr to TeO<sub>x</sub>, which is a mixture of Te and TeO<sub>2</sub>, and the atomic ratio of Te, O and the added element in the film is controlled, whereby an optical recording medium capable of high-speed recording and reproduction can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

19 日本国特許庁(JP)

①特許出願公開

# ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭62 - 16193

@Int\_Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

④公開 昭和62年(1987)1月24日

B 41 M 11 B

7447-2H A-8421-5D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

49発明の名称

明 者

⑫発

砂代 理

光学情報記録部材

村

创特 頭 昭60-155787

夫

邦

頣 昭60(1985)7月15日 ❷出

敏 Œ ⑫発 明 者 髙 尾 夫 平 信 砂発 明 睦 生 明 者 永 ⑫発 松下電器産業株式会社 の出 願 弁理士 芝崎 政信

木

門真市大字門真1006番地 松下電器產業株式会社内 門真市大字門真1006番地 門真市大字門真1006番地 松下電器產業株式会社內

門真市大字門真1006番地 松下電器產業株式会社内 松下電器産業株式会社内

門真市大字門真1006番地

発明の名称

光学情報記録部材

- 2. 特許請求の範囲
- テルルと、陵案と、ニッケル、白金、コバ ルトおよびクロームのなかから選択された元 **索よりなり、との選択された元素の含有量が** 3~38 atm% であつて、前記酸素の含有量が 20~60 atm% であるととろの光学記録薄膜を 備えていることを特徴とする光学情報記録部
- (2) 前記ニツケル、白金、コパルトおよびクロ - ムのなかから選択された元素の含有量が8 ~ 35 atm%であつて、 前配酸衆の含有量が 30 ~ 55 atm% であることを特徴とする特許請求 の範囲(1)の光学情報記録部材。
- (3) 前記酸素がTeO。として含まれていること を特徴とする特許請求の範囲(1)の光学情報記 会部材。
- 3. 発明の詳細な説明

[発明の目的]本発明は光、熱等を利用する 光学的情報の記録、再生を行なり光学情報記録 部材に関するものであつて、その目的とすると とろは、高速度かつ高密度に記録、再生を行な **うととのできる光学情報記録部材を提供すると** とにある。

レーザ光線を利用して高密度な情報の記録、 再生に用いる記録媒体には、基板上にTeとTeO。 の混合物である Te Ox, ( 0 く x, く 2 )を主成 分とする薄膜を設けたもの ( 特開昭 50-46317 号公報、特開昭 50-46318 号公報、特開昭 50 - 46319 号公報、米国特許第3971874 号明細 書)があり、その添加成分には PbOx。(0 < xs < 1 ),  $SbOx_0$  (  $0 < x_0 < 1.5$  ),  $VOx_1$  (  $0 < x_1$ く 2.5 ) 等が使用されている。このような記録 媒体は再生用の光ビームの照射において透過率 変化を大きく得ることができる。

しかし、記録、再生装置の小型化、簡易化を 図る場合に使用し得るレーザ光原の出力には限 度があり、出力 20 mW 以内の小型の HeーNe レ

特開昭62-16193(2)

一世発振装置、半導体レー世発振装置等を使用して記録、再生を行なりには従来のTeOx (0 < x < 2 ) を主成分とする薄膜を備えた記録媒体では感度が不十分である。また、情報を反射光量変化で再生する場合には十分な変化量が得られない。との欠点を循りものとして、TeOx (0 < x < 2 ) に、融点の低い添加材料を適用し、状態変化のスレンショールド温度を「ける協力し、状態変化のスレンショールド温度を「ける協力し、状態変化で「1.5 ) (TI,0 融点 3000で)をがよける方法があり、またしために、のので、はながませている。ののためにはいる。例えばBiOx,、InOx, (0 < x, < 1.5 ) 等である。

ŗ

これらの方法によつて、TeOx を主成分とする記録媒体は、半導体レーザによる記録、反射光量変化による再生等が可能となつたが情報社会の進展に伴ない、情報伝達の高速度が浸水されるようになり記録速度、再生速度のより以上

速く終了させるかということが大きな要案であると考えられる。ところで従来のTeOx 系称起たかいては、配母時にTe 粒子が状態変化を結晶では、のバリアがあるため安定な結晶であるための構造級和に若干の時間を要とよる場合があった。こうした配母部材は、情報なるして映像などを配録する場合は何ら問題にはピームのの応答性を必要とするコンとして用いる場合などは、機器設計上の制限が加わり好ましくない。

本発明は、TeとTeO、の混合物であるTeOxにNi、Pt、Co、Crより選択された元素を添加したものを基本組成とする薄膜を配録層とし、かつ膜中のTe、Oと前記選択された添加元素の原子数の割合を創御することにより、従来のTeOx系配録薄膜よりも、はるかに高速の配録、再生を可能とする光学記録媒体を得ることができる。

Te もしくは Te と TeO, との混合物に第3の物質を添加して光学記録媒体の特性を向上させた従来例がある。しかしそれらは、 Ge や Sn、Pb、

の高速化セよびそれに伴なり記録感度の向上が必要となつている。本発明はこの要請に答える とを発明の目的とするものである。

〔発明の構成〕本発明の光学情報記録部材は、テルルと、酸素と、ニッケル、白金、コバルト およびクロームのなかから選択された元素より なり、この選択された元素の含有量が3~38 a tm % であつて、前記酸素の含有量が20~60 a tm% であるところの光学記録薄膜を備えていること を特徴とする。

以下その技術的内容を具体的に説明する。TeOxをTe の混合物である TeOx 薄膜は、レーザ光等の高密度な光を照射するとその光学定数が変化し、見た目に無くなる。この変化を利用して情報を光学的に記録、再生するのであるが、この変化は、光照射一吸収一昇温というプロセスを軽て、膜中のTe 粒子の状態変化、すなわち、結晶粒が成長することによる光学的変化に基づくものではないかと考えられる。そこで、記録速度を高めるためには、この状態変化をいかに

Si、Sb、Se などの比較的共有結合性の強い元 末で、 Te もしくは Te と TeO, との混合物と容易 にガラス状態を作りやすい物質に限られていた。 とれに対し本発明は、添加する物質として金属 結合性の強い元素の内より特に Ni、Ft、Co、Cr、 を選択している。これらの元素はTeOx 系薄膜中 において配録時、Te の状態変化を促進するもの であつて、結晶核のような作用をしていると考 えられ、高速で配録を完了するために少量で大 きな効果が得られると推察される。また記録時 高速で Te の状態変化が完了することは、例えば レーザ光の照射部が軟化あるいは溶触すると考 えたとき、膜の粘性が小さいりちに状態変化が 完了するととを意味しており、したがつてお思 性のより進んだ Te の結晶粒子が生成されている と推察される。その結果として再生光のより大 きな反射率変化が得られ、高い CN比が得られる と考えられる。また、 TeOx は本発明の選択され た添加元素を添加することによつて光の吸収効 率が大きくなるo そしてより低いパワーのレー

特閒昭62-16193(3)

ザ光でも容き込みが可能となり高感度となる。 さらにこれらの添加元素はその性質上配化を受けないために従来の TeOx 膜の優れた耐湿性を損なうことはない。

本発明は、Te、OとNi、Pt、Co、Crより選択される元素を必須成分として構成されるが、膜の光学的特性、並びに耐熱性を改良するためにGe、Sn、Ae、Cu、Ag、Au、Se、Bi、In、Pb、Si、Sb、As、Vより選択される元素を一種以上添加することがある。本発明の光学情報記録部材は、記録・再生のみの記録材料としての機能のほかに情報の審き換えが可能な記録材料にも応用できるので、この場合は上述した元素を少なくとも一種以上添加して消去特性を改善させることが必要になる。

本発明における添加元素(Ni、Pt、Co、Cr)の添加量は、構成元素の総和に対して3~38 atm %が適当である。これらの添加元素はTeOxの Teと部分的に結合して(NiTe、NiTe,、PtTe、 PtTe,、CoTe、CrTe)非晶質の 状態で存在して

多い程、耐湿性が優れている。したがつて膜中では、酸素の含有量が多い程、 選ましいことになるが、多すぎると Te と添加元素の含有量が、相対的に小さくなるので、 膜の光吸 収効率が低下して感度が低下すると共に、 配録前後における反射率の変化量が小さくなつて高い CN 比が得られなくなる。本発明における酸素の含有量は、Te、 O と添加元素の総和に対して 20~60 atm%であるがその理由は 20 atm%以下は 耐湿性が低下し、 60 atm% 以上は記録感度が低下するからである。

本発明の光学情報記録部材を第1図によつて 説明する。同図において、1は落板で、金銭 (アルミニウム、鋼等)、ガラス(石英、パイ レックス、ソーダガラス等)、あるいは樹脂 (ABS樹脂、ポリスチレン、アクリル、ポリカ ーポネート、塩ビ等、又透明フイルムとしては、 アセテート、テフロン、ポリエステル等)、アクリ ル板等は透明性がすぐれており、記録した信号 いるものと考えられる。これがレーザなどで加 熱されると非晶質の状態から結晶質となり、光 学的変化をもたらす。 Ni、Pt、Co、Cr と Te と の化合物は必ずしも登論組成でいる必要はなく、 例えば Ni Te — Te の合金組成で存在していれば よく、 NiTe の役割は結晶核となり全体の結晶化 **速度を促進させると考えられる。したがつて於** 加元素の添加量は Te より少なくても充分である。 しかし添加量が3 atm%以下になると膜中での結 晶核が少なくなり結晶化の高速性は期待できな い。また、添加量が多くなると光の吸収効率が 向上し、記録感度は良好とたるが、 38 a tm%を 越えると膜中の Te の相対量が減少し、配録前後 の反射光盤変化が低下する。したがつてNi、Pt、 Co、Cr の 添加 量は 3 ~ 38 atm % の 範囲と する 必 要がある。

次に酸素の含有量について説明する。本発明においては、酸素のほとんどはTeと化合してTeO。を形成している。TeO。の存在量は、誤の耐湿性を左右する上で重要であり、TeO。の量が

を光学的に再生する際に有効である。 2 は記録 薄膜で、落板 1 上に蒸溜、スパッタリング等に よつて形成される。蒸溜には抵抗加熱による方 法と電子ビームによる方法とがあるがどちらも 使用可能である。しかし、蒸溜の倒御性、量産 性等から考えると電子ビーム法の方が優れてい

以下電子ピーム法を用いて、Te、OとNi、Pt、Co、Crょり選択された添加元次からなる消膜の 製造法について述べる。 恭板上にTeとTeO。と 添加元素の混合物を形成するために3 頭蒸剤の 可能な蒸剤根を用いて、それぞれのソースから TeO。とTeと添加元素とを蒸剤する。しかし、2 頭ソース又は1 頭ソースでも可能である。2 頭ソースを用いる場合は、一方からである。2 頭ソースを用いる場合は、一方からである。2 頭ソースを用いる場合は、一方からである元素を 蒸剤し、他方からはTeO。とTeO。を一部選元する作用を有する作用を有する全国別で、所定の個でである。 処理したものを用いて、TeO。とTeとを同時に 蒸剤して茶板上にTeO。、Te および添加元素の

特開昭62-16193(4)

混合物を形成する。また1 原ソースを用いる場合は、前記2 原ソースを用いる場合の TeO.とTe を蒸着する側のソースに添加元素を混在させて、TeO.、Te および添加元素を1 原より蒸着する。

「実施例1(添加元素がNiの場合)〕3 源蒸

薄の可能な電子ビーム蒸磨機を用いて、TeO.,Te、Niをそれぞれのソースから、150 rpm で回転
する厚さが1.1 mm、直径が200 mmのアクリル樹脂

基板上に蒸磨を行ない、光ディスクを試作した。
蒸溜は真空度1×10<sup>-3</sup> Torr 以下で薄膜の厚さは
1200 Å とした。各ソースからの蒸磨速度は配録

薄膜中のTe、O、Niの原子数の割合を調整する
ためにいろいろと変化させた。

上記方法により作成した種々の光ディスクのオージェ電子分光法(以下 A E S と略す)による元素分析結果と、1800 rpm で回転する光ディスクの中心から75mmの位置に、記録完了時に最もCN 比が大きくなるようなレーザパワーで書き込んだ単一周波数5 MHz の信号の、記録後33 msec(レーザ光を照射してから光ディスクが1 回転

するのに要する時間)経過時のCN比と2 min (すべての光ディスクで記録は完了していた) 経過時のCN比、 および耐湿性試験の結果は第 1 裂に示すとおりである。

(以下 余白)

第 1 表

デイ スク	AES元素分折結果 (atm%)			信号記録のCN 比(dB)		耐湿 性	総合 評価
Ж	Te	0	Ni	38msec後	2== 後		
1	2 8	60	12	40	4 1	0	Δ
2	39	5 5	6	50	50	0	0
3	36	48	16	5 5	5 5	0	0
4	27	3 5	38	50	50	0	۵
5	20	3 4	46	45	4 5	.0	×
6	4 3	49	8	54	5 4	0	0
. 7	5 4	4 2	4	5 4	5 5	0	Δ
8	3 4	4 2	24	52	5 2	0	0
9	3 3	32	3 5	51	5 1	0	0
10	60	38	3	53	5.5	0	Δ
11	49	33	18	57	57	0	0
12	66	30	3	5.5	57	0	Δ
13	66	20	14	51	51	۵	Δ
14	72	18	10	5 4	5 4	×	×
15	69	23	8	56	56.	0	0
16	73	17	10	5.5	5 5	×	×
17	50	30	20	60	60	0	0
18	68	3 2	0	50	5 5	0	×
19	61	39	0	47	5 2	0	×
20	48	5 2	0	3 9	4 7	0	×

第2図は前記記録再生試験に使用した装置の 類要を示している。半導体レーザ 14 を出た波長 830 nm の光は第1 レンメ 15 によつて疑似平行 3となり第2のレンメ4で丸く整形された後、 第3のレンズ5で再び平行光になり、ミラー6 で光軸を変換された後ハーフミラー11を介して 第 4 のレンズ 7 で、光デイスク 8 上に波長限界 約 0.8 µm の大き さのスポット 9 に集光される。 との円スポット 9 によつて照射された光ディス ク 8 上の記録膜は Te の状態変化による黒化変態 によつて記録が行なわれる。ととで半導体レー ずを変調して光ディスク上に情報信号を記録す ることができる。何号の検出は、光ディスク面 8からの反射光10をハーフミラー11で受け、 レンズ 12 を通して光感応ダイオード 13 で検出 Lto

第1 安においてレーザ光照射 33 msst 後より2mをの方が、CN 比が大きいものは、33 msst 後はまだ薄膜中でTe の結晶粒の成長が進んでいるものと考えられ記録がまだ完了していないことを

特開昭62-16193(5)

示し、レーザ光照射後 33 msoc 後と 2 m 後で CN 比が同じものは 33 msoc 後に記録が完了している ことを示している。

耐湿性試験は光ディスク作製時にガラス基板上(18×18×0.2 mm)にも配母薄膜を蒸落して耐湿性試験用サンブルとし、50で、90% RH中に放置することにより行ない、第1 表における耐湿性評価は、10 日目の状態が顕微鏡観察で何ら変化の認められないものが〇で、多少の変化が認められたものがム、結晶化が進んで黒い模様が認められたもの、あるいは膜中のTeが酸化して透過率が増大したものを×とした。

第 1 表から明らかなように、記録完了後のCN 比が 50 dB以上で、かつレーザ光照射 33 mssc 後 には記録が完了してかり、かつ耐湿性の良好な Te - O - Ni 采薄膜の組成(総合評価にかいてム 以上)は、Pd が 3 ~ 38 atm%で、酸素は 20 ~ 60 atm% である。さらに好ましい組成(総合評 価でO)は、Ni が8 ~ 35 atm%、Oは 30 ~ 5 5 atm% であることがわかる。

「実施例2(添加元素がPtの場合)〕2 頭ソースにより蒸剤可能な電子ピーム蒸剤機を用いて一方のソースからPtを、他方のソースからTeとでの、とを蒸剤して光ディスクを作製とした。となって、となって、とないのリースからでは、というでは、大力とは、大力をは、大力のででで、サス気中にない、大力のでで、大力には、大力のでで、大力な、大力のでは、大力のででは、大力のででは、大力のでは、大力を表現した。

上記記録薄膜をAES により元素分析した結果 は、Te = 60 atm%、O = 32 atm%、Pt = 8 atm% であつた。また実施例1 と同様の配録再生試験 かよび耐湿性試験を行なつたところ、レーザ先 照射 33 mssc 後と 2 ms 後での CN 比は共に 58 dBで 本実施例にかける Ni の代わりにお考例としてAg かよび Cu を用いて、 Te - O - Ag 系薄膜かよび Te - O - Cu 系薄膜を有する光デイスクを作製し、本実施例と同様の試験を行なつた結果を第2 表に示す。同数から明らかなように Ag 又は Cu を添加した場合は Ni を添加した場合のような 信号の高速度記録完了は得られなかつた。

第 2 表

7120	AES元素分折結果 (atm%)			信号記録	耐湿性	
Ж	Te	0 ]	Ag	33m980後	2 == 後	
2 1	5 9	3 9	2	45	5 0	0
2 2	52	43	5	40	4 3	0
23	66	27	7	4 6	5 2	0
24	49	3 7	14	38	44	0
25	42	36	22	3 5	3 9	0
	Te	0	Cu			
26	70	27	3	4 7	5 2	_
2 7	48	47	5	38	4 3	×
28	5 7	38	5	40	4 3	×
29	5 9	30	11	3 6	40	×
3 0	41	40	19	3 2	3 5	×

あつて高速に記録が完了していることが確認され、また耐促性評価はOであつた。

「実施例3(添加元素がCoの場合)) 実施例2と同様な方法を用いてTeとTeO,を1ソースとし、他をCoとした。Coの蒸着レートは2Å/Sで、1200人の配母薄膜を有する光ディスクを作数した。上記配母薄膜をAESにより元素分析した結果は、Te=57 atm%、O=28 atm%、Co=15 atm%であつた。また実施例1と同様の配母再生試験かよび耐湿性試験を行なつたところ、レーザ光照射33 mgcc 後と2 mg 後でのCN 比 は共に53 dB で高速に配母が完了していることが確認され、また耐湿性評価はOであつた。

(実施例 4 ( 添加元素が Cr の場合) 〕 実施例 2 と同様な方法を用いて Te と TeO, を 1 ソースとし、他を Cr とした。 Cr の蒸剤レートは 2Å/S て 1200 Å の配録薄膜を有する光ディスクを作製した。上記配録薄膜を AES により元素分析した結果は、 Te = 60 atm%、 O = 28 atm%、 Cr = 12 atm% であつた。また実施例 1 と同様の記

特開昭62-16193(6)

録再生試験および耐湿性試験を行なつたところ、 レーザ光照射 33 mmを後と 2 mm 後での CN 比は共に 54 dB で高速に記録が完了していることが確認 され、また耐湿性評価は○であつた。

「実施例5(添加元素がNi とPt の場合)) 4 源ソースにより蒸発可能な電子ビーム蒸発根 を用いて一方のソースからNi、Pt を、他方の ソースからTe とTeO,をそれぞれ独立蒸発し光 ディスクを作製した。Te;15Å/S.TeO,;6Å /S.Ni;1Å/S.Pt;1Å/S 上記記録薄膜を AESにより元素分析した結果は、Te = 40 atm %、O=42 atm%、Ni = 10 atm%、Pt = 8 atm% であつた。また実施例1 と同様の記録再生試験 ンよび耐湿性試験を行なつたところ、レーザ光 照射33 mscをと2 mをでのCN 比は共に60 dBで 高速に記録が完了していることが確認され、また耐湿性評価はOであつた。

(実施例6(添加元素がNiとCoの場合))実施例5のPtの代りにCoを1Å/Sで蒸着してデイスクを作成した。上記記録薄膜をAESによ

7 atm% であつた。また夹施例1 と同様の記録再生試験および耐湿性試験を行なつたところ、レーザ光照射 33 mssc 後と 2 m 後での CN 比は共に56 dB であつて高速に記録が完了していることが確認され、また耐湿性評価は O であつた。

【発明の効果】以上述べたように、本発明の 光学情報記録部材は、Te と、O と、Ni、Pt、 Co、Cr のうちより選択された添加元素よりなり、添加元素の含有量を 3~38 atm% (その最も好ましい含有量は 8~35 atm%)酸素の含有量を 20~60 atm%(その最も好ましい含有量は 30~55 atm%)とすることによつて従来のTeOx 薄膜よりなる光学情報記録部材の記録速度かよびCN 比を大巾に向上すると共に、耐促性のすぐれた光学情報記録部材を提供するすぐれた効果を有する。

# 4. 図面の簡単な説明

第1図:本発明の光学情報記録部材の一部断面

第2図:本発明の光学情報記録部材による情報

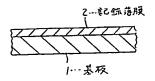
り元宏分析した結果は、 Te = 40 atm%、 O = 42 atm%、 Ni = 10 atm%、 Co = 8 atm% であつた。 また実施例 I と同様の記録再生試験かよび耐湿 性試験を行なつたところ、レーザ光照射 33 msoc 後と 2 mx 後での CN 比は共に 57 dB で高速に記録 が完了していることが確認され、また耐湿性評価は O であつた。

の記録、再生装置の概略図 1 … 蒸板、2 … 記録薄膜

代理人弁理士 芝 崎 政 信託

特開昭62-16193(7)





才 2 🗵

